

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 mars 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/020643 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01F 17/00, C01G 25/00, B01J
23/10, 21/06, B01D 53/94, B01J 37/03

Emmanuel [FR/FR]; 43, rue du Moulin, F-17138 Puilboreau (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02991

(74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Direction de la Propriété, Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(22) Date de dépôt international :
2 septembre 2002 (02.09.2002)

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français
(26) Langue de publication : français
(30) Données relatives à la priorité :
01/11372 3 septembre 2001 (03.09.2001) FR

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I., 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HIGHLY REDUCIBLE COMPOSITION BASED ON CERIUM OXIDE, ZIRCONIUM OXIDE AND ANOTHER RARE EARTH OXIDE, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND THE USE OF SAME AS A CATALYST

(54) Titre : COMPOSITION A REDUCTIBILITE ELEVEE ET A BASE D'OXYDE DE CERIUM, D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'UN OXYDE D'UNE AUTRE TERRE RARE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR

(57) Abstract: The invention relates to a composition based on cerium oxide, zirconium oxide and at least one additional rare earth oxide other than yttrium. The inventive composition is characterised in that it has a cubic crystalline structure which is determined by X-ray analysis and a t' phase which can be detected by Raman analysis, the additional rare earth being at least lanthanum. Said composition is obtained using a method consisting in: preparing a mixture in liquid medium containing a zirconium compound and a cerium compound; heating said mixture; bringing the reaction medium obtained following the heating step to a basic pH; and calcining the precipitate thus obtained, the additional rare earth (RE) compound being added either to the original liquid mixture or to the reaction mixture obtained at the end of the heating step. The quantities of cerium, zirconium and additional rare earth compounds used verify the following relationships which are expressed by weight of oxides of the elements: 47 % \leq Ce + TR \leq 58 % and 42 % \leq Zr \leq 53 %. The inventive composition can be used as a catalyst.

(57) Abrégé : La composition de l'invention est à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que l'yttrium et elle est caractérisée en ce qu'elle possède une structure cristalline cubique déterminée par analyse aux rayons X, en ce qu'elle présente une phase t' détectable par analyse Raman, la terre rare supplémentaire étant au moins le lanthane. Elle est obtenue par un procédé dans lequel on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium; on chauffe ce mélange; on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique; on calcine le précipité ainsi obtenu, le composé de la terre rare supplémentaire (TR) étant ajouté soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage, les quantités de composés de cérium, de zirconium et de la terre rare supplémentaire utilisées vérifiant les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments : 47% \leq Ce + TR \leq 58% et 42% \leq Zr \leq 53%. La composition de l'invention peut être utilisée comme catalyseur.

WO 03/020643 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**COMPOSITION A REDUCTIBILITE ELEVEE ET A BASE D'OXYDE DE
CERIUM, D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'UN OXYDE D'UNE AUTRE
TERRE RARE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION
COMME CATALYSEUR**

5

La présente invention concerne une composition à réductibilité élevée et à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'un oxyde d'une autre terre rare, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur.

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs. Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface spécifique importante même à température élevée.

Une autre qualité requise pour ces catalyseurs est la réductibilité. On entend par réductibilité, ici et pour le reste de la description, la capacité du catalyseur à se réduire en atmosphère réductrice et à se réoxydér en atmosphère oxydante. Cette réductibilité peut se mesurer par la capacité à capter l'hydrogène. Elle est due au cérium dans le cas des compositions du type de celles de l'invention, le cérium ayant la propriété de se réduire ou de s'oxyder. Cette réductibilité doit être élevée. En outre, il est intéressant que cette réductibilité ne varie pas de manière trop importante quand le catalyseur est soumis à des températures élevées.

L'objet de l'invention est donc de fournir des produits à réductibilité importante.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que l'yttrium et elle est caractérisée en ce qu'elle possède une structure cristalline cubique déterminée par analyse aux rayons X, en ce qu'elle présente une phase t' détectable par analyse Raman, la terre rare supplémentaire étant au moins le lanthane.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une telle composition qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;
- on chauffe ledit mélange;
- on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH 5 basique;
- on récupère le précipité ainsi obtenu;
- on calcine ledit précipité;

un composé de la terre rare supplémentaire (TR) étant ajouté soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du 10 chauffage, les quantités de composés de cérium, de zirconium et de la terre rare supplémentaire utilisées vérifiant les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments :

$$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

15 La composition de l'invention possède une réductibilité élevée mais elle peut présenter en outre une certaine stabilité de sa réductibilité ainsi que de sa surface spécifique lorsqu'elle est soumise à des températures élevées, par exemple de 1000°C.

20 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, des exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer et du dessin annexé dans lequel :

- la figure unique représente deux spectres Raman de compositions selon l'invention.

25 Pour la suite de la description, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

30 Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

35 La composition de l'invention est à base d'au moins trois composés qui sont l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium et d'un ou plusieurs oxydes d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium. Cette autre terre rare est une terre rare autre que l'yttrium et ce doit être au moins du lanthane. En d'autres termes, la composition de l'invention comprend au moins de l'oxyde de

lanthane. Elle peut comprendre une autre terre rare supplémentaire en plus du lanthane qui peut être plus particulièrement le néodyme ou le praséodyme.

La composition de l'invention présente par ailleurs des caractéristiques de structure.

5 Sa structure cristalline, telle que déterminée par analyse aux rayons X est de type cubique, type fluorine CaF_2 . De préférence, cette structure ou phase cristalline est unique, c'est à dire qu'il n'y a pas de phase secondaire parasite, ce qui traduit l'existence d'une solution solide pure.

10 En outre, la composition présente une phase t' que l'on peut détecter par analyse Raman.

La mise en évidence de la phase t' est faite en interprétant les spectres Raman selon la méthode de M. Yashima et Coll. J. Am. Soc. 77(4), 1067, 1994 et en se basant sur un élargissement de la raie phonon Ce-O vers 470cm^{-1} et la présence d'une raie à 300cm^{-1} .

15 Généralement, la composition de l'invention présente les teneurs suivantes en cérium, zirconium et terre rare supplémentaire (TR) :

$$47\% \leq \text{Ce+TR} \leq 58\%$$

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

20 Les teneurs données ci-dessus sont exprimées en masse d'oxyde de ces éléments et en pourcentage par rapport à l'ensemble de ces oxydes. Comme cela a été indiqué plus haut TR peut désigner soit le lanthane soit plusieurs terres rares et dans ce cas, au moins une est le lanthane.

Le rapport atomique Ce/Zr est de préférence au moins égal à 1.

25 La teneur en lanthane est généralement d'au moins 0,5% en masse, de préférence d'au moins 2% et plus particulièrement d'au moins 5%. La teneur en terre rare supplémentaire, c'est à dire autre que le cérium est de préférence d'au plus 10%, plus particulièrement d'au plus 5%, toutes ces teneurs étant aussi exprimées en masse oxyde par rapport à l'ensemble des oxydes.

30 Les compositions selon l'invention présentent des surfaces spécifiques importantes même à température élevées. Ainsi, elles peuvent présenter après calcination 4 heures à 1000°C une surface spécifique d'au moins $30\text{m}^2/\text{g}$, de préférence d'au moins $40\text{m}^2/\text{g}$. Après calcination 4 heures à 1100°C , la surface peut être encore d'au moins $5\text{m}^2/\text{g}$, de préférence d'au moins $10\text{m}^2/\text{g}$.

35 Le procédé de préparation des compositions selon l'invention va maintenant être décrit.

La première étape du procédé consiste à préparer un mélange en milieu liquide d'un composé du zirconium, d'un composé du cérium et d'au moins un composé de la terre rare supplémentaire (TR) qui est au moins le lanthane.

Les différents composés du mélange sont présents dans des quantités telles que soient vérifiées les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments :

$$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$

5

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

Le milieu liquide est généralement l'eau.

Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être notamment des sels de zirconium, de cérium et de terre rare. Il est aussi possible d'utiliser des sols de ces éléments.

10 Le mélange peut être indifféremment obtenu soit à partir de composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve d'eau par exemple, soit encore directement à partir de solutions de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

15 Les composés du zirconium peuvent être choisis parmi le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle. Le nitrate de zirconyle est utilisé le plus généralement. On peut aussi utiliser des sels organiques du zirconium comme l'acétate de zirconium.

20 A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. Il est avantageux d'utiliser des sels de pureté d'eau moins 99,5 et plus particulièrement d'eau moins 99,9%. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première

25 intéressante.

30

35 On notera ici que les solutions aqueuses de sels de cérium et de sels de zirconyle peuvent présenter une certaine acidité libre initiale qui peut être ajustée par l'addition d'une base ou d'un acide. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en œuvre une solution initiale de sels de cérium et de zirconium présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, que des solutions qui auront été préalablement neutralisées de façon plus ou moins poussée. Cette neutralisation peut se faire par addition d'un composé basique au mélange précité de manière à

limiter cette acidité. Ce composé basique peut être par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément 5 à la deuxième étape du procédé selon l'invention, à son chauffage.

La température à laquelle est mené ce chauffage ou traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, est de préférence d'au moins 70°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. Elle peut ainsi être comprise entre 100°C et la température critique du milieu réactionnel, en particulier 10 entre 100 et 350°C, de préférence entre 100 et 200°C.

L'opération de chauffage peut être conduite en introduisant le milieu liquide contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé du type autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de 15 températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa). Il est bien entendu 20 également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C.

Le chauffage peut être conduit soit sous air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

25 La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs 30 étant données à titre tout à fait indicatif.

A l'issue de cette deuxième étape, on amène le milieu réactionnel ainsi obtenu à un pH basique. Cette opération est effectuée en ajoutant au milieu une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque.

35 Par pH basique on entend une valeur du pH supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

Bien que ce mode de réalisation ne soit pas préféré, il est possible d'introduire au mélange réactionnel obtenu à l'issue du chauffage, notamment au moment de l'addition de la base, le ou les composés de la terre rare

supplémentaire notamment sous la forme qui a été décrite plus haut, si celui-ci ou ceux-ci n'ont pas été introduits lors de la première étape.

A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

5 Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages.

Le procédé peut comprendre éventuellement un mûrissement qui permet d'améliorer la cristallinité et la surface spécifique du produit obtenu.

10 Ce mûrissement peut s'effectuer directement sur le milieu réactionnel obtenu après addition d'une base pour se trouver en pH basique. Comme l'addition d'une base a pour effet de refroidir le milieu réactionnel, le mûrissement se fait en chauffant de nouveau celui-ci. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'au moins 40°C, plus particulièrement d'au moins 60°C et encore plus particulièrement d'au moins 100°C. Le milieu est 15 maintenu ainsi à une température constante pendant une durée qui est habituellement d'au moins 30 minutes et plus particulièrement d'au moins 1 heure. Le mûrissement peut se faire à la pression atmosphérique ou éventuellement à une pression plus élevée.

20 Le mûrissement peut aussi s'effectuer sur une suspension obtenue après remise dans l'eau du précipité. On peut ajuster le pH de cette suspension à une valeur supérieure à 7 et de préférence supérieure à 8.

25 Il est possible de faire plusieurs mûrissements. Ainsi, on peut remettre en suspension dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de mûrissement et éventuellement un lavage puis effectuer un autre mûrissement du milieu ainsi obtenu. Cet autre mûrissement se fait dans les mêmes conditions que celles qui ont été décrites pour le premier. Bien entendu, cette opération peut être répétée plusieurs fois.

30 Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité récupéré, après éventuellement mûrissement, lavage et/ou séchage, peut ensuite être calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité du produit obtenu, et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en œuvre est 35 plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 300 et 1000°C.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues par le procédé mentionné précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ces compositions peuvent être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.

Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques. Ces systèmes catalytiques peuvent comprendre un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à, et donc utilisables, dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénéation, la déshydrogénération, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante.

De ce fait, l'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition ou 5 d'un système catalytique tels que décrits plus haut à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, la réductibilité des composition est déterminée par la mesure de leur capacité de captage de l'hydrogène. Cette mesure est faite par 10 réduction programmée en température de la manière suivante. On utilise un appareil AMI-1 Altamira avec un réacteur en silice et un échantillon de 100mg. Le gaz est l'hydrogène à 10% en volume dans l'argon et avec un débit de 30ml/mn. La montée en température se fait de l'ambiante à 900°C à raison de 15 10°C/mn. La détection du signal se fait avec un détecteur de conductivité thermique à 70mA. Le captage de l'hydrogène est calculé à partir de la surface manquante du signal d'hydrogène de la ligne de base à la température ambiante à la ligne de base à 900°C.

L'analyse Raman a été faite en utilisant un spectromètre Raman à optique dispersive et à détection monocanale Jobin Yvon Ramanor HG2S®, le 20 laser étant du type argon ionisé (raie verte à 514,5nm). L'échantillon analysé a été légèrement broyé au mortier puis compacté sur un porte échantillon.

EXAMPLE 1

Cet exemple concerne la synthèse d'un composé de formule 25 CeO₂/ZrO₂/La₂O₃ dans les proportions suivantes en masse 48/47/5 %.

Pour préparer 100 g de composé, on introduit dans un réacteur agité :

- 192 ml d'une solution de nitrate de Ce(IV) à 250 g/L (exprimée en CeO₂)
- 180 ml d'une solution de nitrate de Zr(IV) à 260 g/L (exprimée en ZrO₂)
- 11 ml d'une solution de nitrate de La(III) à 450 g/L (exprimée en La₂O₃)
- 617 ml d'eau déminéralisée.

Le mélange est ensuite chauffé à 100°C sous pression atmosphérique, puis est maintenu à cette température durant 4h. On observe alors la formation d'un solide qui sédimente lorsqu'on arrête l'agitation. La suspension 35 est ensuite refroidie à l'air.

On ajoute ensuite de l'ammoniaque à 6 mol.L⁻¹ sous agitation jusqu'à atteindre un pH égal à 9. Puis l'agitation est stoppée, et le solide sédimente lentement. Après 1h de sédimentation, on élimine 500 ml de jus clair que l'on

remplace par 500 ml d'eau déminéralisée. Cette suspension est ensuite chauffée sous agitation à 100°C et sous pression atmosphérique durant 2h. Une fois la suspension refroidie à la température ambiante, on sépare le solide du liquide au moyen d'un filtre du type Buchner. Puis le produit est ensuite 5 calciné dans un four électrique à une température de 800°C durant 2h. L'oxyde mixte formé est ensuite désaggloméré à l'aide d'un broyeur à broches.

L'analyse RX montre que l'oxyde obtenu présente bien une structure cristalline cubique. L'analyse Raman met en évidence une phase t'.

Les autres caractéristiques de l'oxyde sont données dans le tableau ci-10 dessous.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la synthèse d'un composé de formule CeO₂/ZrO₂/La₂O₃/Nd₂O₃ dans les proportions suivantes en masse 48/47/2/3 15 %.

Pour préparer 100 g d'oxyde mixte, on introduit dans un réacteur agité :

- 192 ml d'une solution de nitrate de Ce(IV) à 250 g/L (exprimée en CeO₂)
- 180 ml d'une solution de nitrate de Zr(IV) à 260 g/L (exprimée en ZrO₂)
- 4.4 ml d'une solution de nitrate de La(III) à 450 g/L (exprimée en La₂O₃)
- 6 ml d'une solution de nitrate de Nd(III) à 500 g/L (exprimée en Nd₂O₃)
- 617.6 ml d'eau déminéralisée.

On procède ensuite de la même manière que dans l'exemple 1.

L'analyse RX montre que l'oxyde obtenu présente bien une structure cristalline cubique. L'analyse Raman met en évidence une phase t'.

Les autres caractéristiques de l'oxyde sont données dans le tableau ci-dessous.

| Exemple | Surface spécifique (m ² /g) (1) | | | % de cérium réduit (2) | |
|---------|--|--------|--------|------------------------|--------|
| | 900°C | 1000°C | 1100°C | 900°C | 1100°C |
| 1 | 59 | 43 | 12 | 52 | 49 |
| 2 | 61 | 41 | 10 | 50 | 46 |

30 (1) la surface indiquée est celle mesuré sur les produits obtenus dans les exemples et après calcination complémentaire à la température indiquée pendant 4 heures.

(2) on donne le % de cérium réduit étant entendu qu'1/2 mole d'H₂ consommée et mesurée par la méthode décrite plus haut correspond à 1 mole de CeIV réduit. La mesure a été faite sur les produits obtenus dans.

10

les exemples et après calcination complémentaire de ceux-ci à la température indiquée pendant 4 heures. On note une variation faible du % de cérium réduit avec la température de calcination.

5 La figure 1 annexée donne deux spectres Raman (intensité en fonction du nombre d'onde). Les spectres 1 et 2 correspondent aux composés des exemples 1 et 2 respectivement.

REVENDICATIONS

1- Composition à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'au moins 5 un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que l'yttrium, caractérisée en ce qu'elle possède une structure cristalline cubique déterminée par analyse aux rayons X, en ce qu'elle présente une phase t' détectable par analyse Raman, la terre rare supplémentaire étant au moins le lanthane.

10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente les teneurs suivantes en cérium, zirconium et terre rare supplémentaire (TR), exprimées en masse d'oxyde de ces éléments :

$47\% \leq \text{Ce}+\text{TR} \leq 58\%$
 $42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$

15 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en lanthane d'au moins 0,5%, plus particulièrement d'au moins 2%.

20 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une seconde terre rare supplémentaire choisie parmi le néodyme et le praséodyme.

25 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1000°C une surface spécifique d'au moins $30\text{m}^2/\text{g}$.

6- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

30 - on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du zirconium et un composé du cérium;

- on chauffe ledit mélange;

- on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage à un pH basique;

35 - on récupère le précipité ainsi obtenu;

- on calcine ledit précipité;

un composé de la terre rare supplémentaire (TR) étant ajouté soit au mélange en milieu liquide de départ soit au mélange réactionnel obtenu à l'issue du

chauffage, les quantités de composés de cérium, de zirconium et de la terre rare supplémentaire utilisées vérifiant les relations suivantes exprimées en masse d'oxydes des éléments :

$$47\% \leq \text{Ce} + \text{TR} \leq 58\%$$

5

$$42\% \leq \text{Zr} \leq 53\%$$

7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on effectue un mûrissement du milieu réactionnel obtenu après chauffage et retour au pH basique.

10

8- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on effectue un mûrissement de la suspension obtenue après remise dans l'eau du précipité.

15

9- Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on effectue le mûrissement précité à une température d'eau moins 60°C.

20

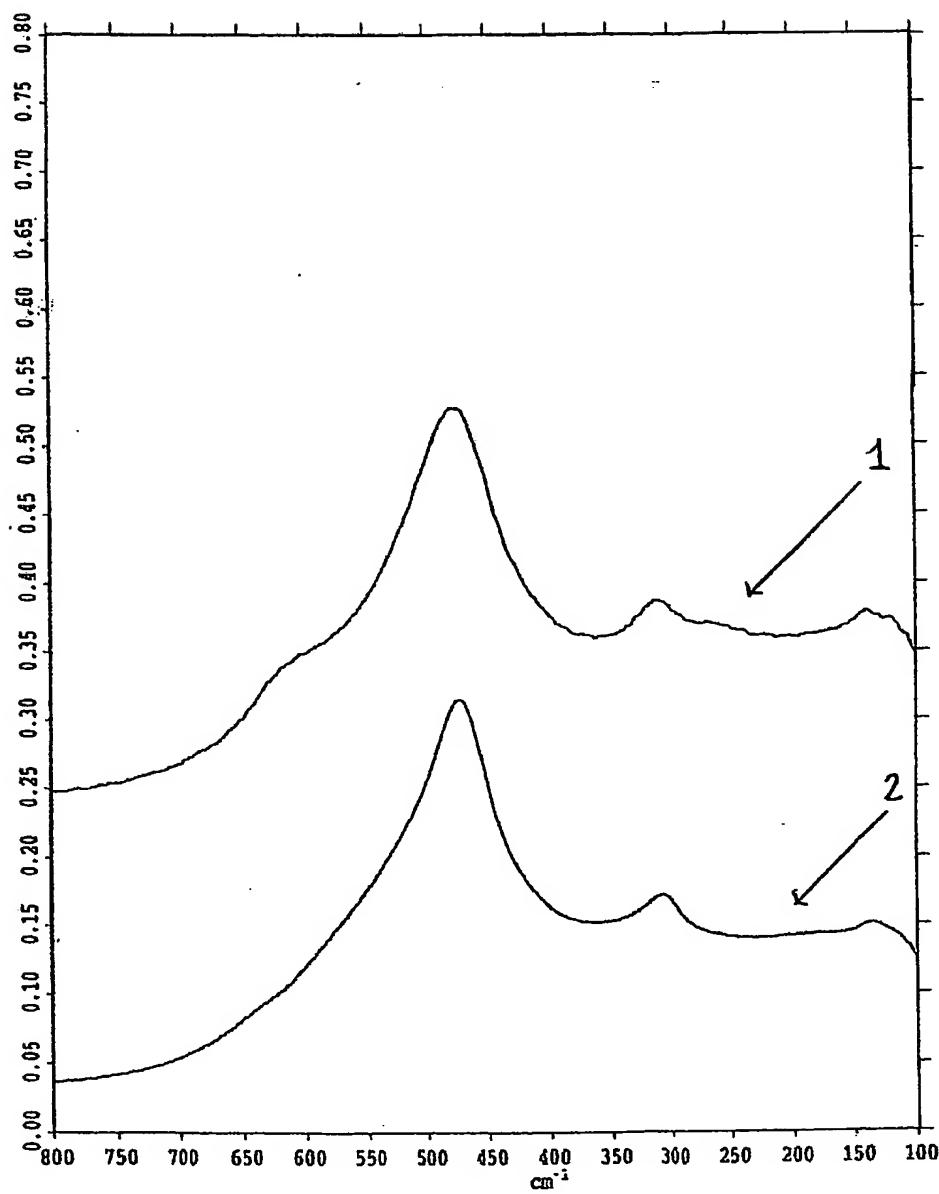
10- Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium et du cérium le nitrate de zirconyle, l'acétate de zirconium ou le chlorure de zirconyle et le nitrate de cérium ou le nitrate céri-ammoniacal.

11- Système catalytique caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 5.

25

12- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un système catalytique selon la revendication 11 au traitement de gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No

PCT/FR 02/02991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F17/00 C01G25/00 B01J23/10 B01J21/06 B01D53/94
B01J37/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F C01G B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | US 6 214 306 B1 (BLANCHARD GILBERT ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) column 1, line 1-30 column 2, line 29-46; claims 1,4; examples 5,8,9 --- | 1-12 |
| X | EP 0 955 267 A (ANAN KASEI CO LTD) 10 November 1999 (1999-11-10) paragraphs '0001!, '0002!; claims 1,2,7; figure 1; examples 1,2,7,8; table 1 --- | 1-6, 10-12 |
| X | EP 1 035 074 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU CO LTD) 13 September 2000 (2000-09-13) paragraph '0002!; example 1 --- | 1-5,11, 12 |
| X | EP 0 778 071 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 11 June 1997 (1997-06-11) figure 12; example 48 --- | 1-5,11, 12 |
| | | -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 January 2003

Date of mailing of the International search report

15/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/FR 02/02991

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | US 6 204 219 B1 (BREZNY RASTO ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) column 1, line 15-39; example 1 --- | 1-4, 11, 12 |
| X | US 6 040 265 A (NUNAN JOHN G) 21 March 2000 (2000-03-21) column 16, line 3-26 column 20, line 51 -column 21, line 6 column 26, line 57-61; figure 14; examples 9,11-13 --- | 1-4, 11, 12 |
| X | WO 02 072256 A (GRACE W R & CO) 19 September 2002 (2002-09-19) paragraph '0001!; example 9 --- | 1-5, 11, 12 |
| A | EP 0 842 900 A (SANTOKU METAL IND) 20 May 1998 (1998-05-20) page 1, line 10-16; example 5 --- | 1-5, 10-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr Application No
PCT/FR 02/02991

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|--|--|--|
| US 6214306 | B1 | 10-04-2001 | | FR 2736343 A1 AT 228970 T AU 720555 B2 AU 6462196 A BR 9609435 A CA 2224409 A1 CN 1193948 A EP 0863846 A1 FI 980007 A WO 9702213 A1 JP 10512191 T NO 976144 A ZA 9605464 A | 10-01-1997 15-12-2002 01-06-2000 05-02-1997 25-05-1999 23-01-1997 23-09-1998 16-09-1998 19-02-1998 23-01-1997 24-11-1998 03-03-1998 24-04-1997 |
| EP 0955267 | A | 10-11-1999 | | JP 10194742 A EP 0955267 A1 US 6171572 B1 WO 9829341 A1 | 28-07-1998 10-11-1999 09-01-2001 09-07-1998 |
| EP 1035074 | A | 13-09-2000 | | EP 1035074 A1 JP 2000319019 A US 6255242 B1 | 13-09-2000 21-11-2000 03-07-2001 |
| EP 0778071 | A | 11-06-1997 | | JP 3238316 B2 JP 9155192 A JP 3341973 B2 JP 9221304 A EP 0778071 A1 US 5958827 A | 10-12-2001 17-06-1997 05-11-2002 26-08-1997 11-06-1997 28-09-1999 |
| US 6204219 | B1 | 20-03-2001 | | AU 6370000 A EP 1200189 A1 WO 0108797 A1 | 19-02-2001 02-05-2002 08-02-2001 |
| US 6040265 | A | 21-03-2000 | | US 6326329 B1 EP 0885053 A1 JP 2001506177 T WO 9730777 A1 | 04-12-2001 23-12-1998 15-05-2001 28-08-1997 |
| WO 02072256 | A | 19-09-2002 | | US 2002132732 A1 WO 02072256 A2 | 19-09-2002 19-09-2002 |
| EP 0842900 | A | 20-05-1998 | | JP 9278444 A EP 0842900 A1 KR 272414 B1 US 5945370 A CN 1194625 A , B WO 9737933 A1 | 28-10-1997 20-05-1998 01-12-2000 31-08-1999 30-09-1998 16-10-1997 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

| | |
|-----------------|---------------|
| Demar | rnationale No |
| PCT/FR 02/02991 | |

| | | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE | | | | | |
| CIB 7 | CO1F17/00 | CO1G25/00 | B01J23/10 | B01J21/06 | B01D53/94 |
| B01J37/03 | | | | | |

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 CO1F CO1G B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X | US 6 214 306 B1 (BLANCHARD GILBERT ET AL) 10 avril 2001 (2001-04-10) colonne 1, ligne 1-30 colonne 2, ligne 29-46; revendications 1,4; exemples 5,8,9 --- | 1-12 |
| X | EP 0 955 267 A (ANAN KASEI CO LTD) 10 novembre 1999 (1999-11-10) alinéas '0001!, '0002!; revendications 1,2,7; figure 1; exemples 1,2,7,8; tableau 1 --- | 1-6, 10-12 |
| X | EP 1 035 074 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU CO LTD) 13 septembre 2000 (2000-09-13) alinéa '0002!; exemple 1 --- | 1-5,11, 12 -/- |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 janvier 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/01/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Raming, T

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar
rationale No
PCT/FR 02/02991

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| X | EP 0 778 071 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 11 juin 1997 (1997-06-11) figure 12; exemple 48 --- | 1-5, 11, 12 |
| X | US 6 204 219 B1 (BREZNY RASTO ET AL) 20 mars 2001 (2001-03-20) colonne 1, ligne 15-39; exemple 1 --- | 1-4, 11, 12 |
| X | US 6 040 265 A (NUNAN JOHN G) 21 mars 2000 (2000-03-21) colonne 16, ligne 3-26 colonne 20, ligne 51 -colonne 21, ligne 6 colonne 26, ligne 57-61; figure 14; exemples 9,11-13 --- | 1-4, 11, 12 |
| X | WO 02 072256 A (GRACE W R & CO) 19 septembre 2002 (2002-09-19) alinéa '0001!; exemple 9 --- | 1-5, 11, 12 |
| A | EP 0 842 900 A (SANTOKU METAL IND) 20 mai 1998 (1998-05-20) page 1, ligne 10-16; exemple 5 ---- | 1-5, 10-12 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

| | |
|--------|---------------|
| Deme | rnationale No |
| PCT/FR | 02/02991 |

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|--|---|--|
| US 6214306 | B1 | 10-04-2001 | FR AT AU AU BR CA CN EP FI WO JP NO ZA | 2736343 A1 228970 T 720555 B2 6462196 A 9609435 A 2224409 A1 1193948 A 0863846 A1 980007 A 9702213 A1 10512191 T 976144 A 9605464 A | 10-01-1997 15-12-2002 01-06-2000 05-02-1997 25-05-1999 23-01-1997 23-09-1998 16-09-1998 19-02-1998 23-01-1997 24-11-1998 03-03-1998 24-04-1997 |
| EP 0955267 | A | 10-11-1999 | JP EP US WO | 10194742 A 0955267 A1 6171572 B1 9829341 A1 | 28-07-1998 10-11-1999 09-01-2001 09-07-1998 |
| EP 1035074 | A | 13-09-2000 | EP JP US | 1035074 A1 2000319019 A 6255242 B1 | 13-09-2000 21-11-2000 03-07-2001 |
| EP 0778071 | A | 11-06-1997 | JP JP JP JP EP US | 3238316 B2 9155192 A 3341973 B2 9221304 A 0778071 A1 5958827 A | 10-12-2001 17-06-1997 05-11-2002 26-08-1997 11-06-1997 28-09-1999 |
| US 6204219 | B1 | 20-03-2001 | AU EP WO | 6370000 A 1200189 A1 0108797 A1 | 19-02-2001 02-05-2002 08-02-2001 |
| US 6040265 | A | 21-03-2000 | US EP JP WO | 6326329 B1 0885053 A1 2001506177 T 9730777 A1 | 04-12-2001 23-12-1998 15-05-2001 28-08-1997 |
| WO 02072256 | A | 19-09-2002 | US WO | 2002132732 A1 02072256 A2 | 19-09-2002 19-09-2002 |
| EP 0842900 | A | 20-05-1998 | JP EP KR US CN WO | 9278444 A 0842900 A1 272414 B1 5945370 A 1194625 A ,B 9737933 A1 | 28-10-1997 20-05-1998 01-12-2000 31-08-1999 30-09-1998 16-10-1997 |